

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD USING DEVELOPER

Patent Number: JP60136752
Publication date: 1985-07-20
Inventor(s): MURAKAWA KAZUNORI; others: 03
Applicant(s): CANON KK
Requested Patent: ☐ JP60136752
Application Number: JP19830249087 19831226
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G13/08
EC Classification:
Equivalents: JP1749468C, JP3010312B

Abstract

PURPOSE: To prevent toner from sticking on the surface of a photosensitive body, facilitate cleaning, and prevent the photosensitive body surface and a cleaning blade from damaging by incorporating an inorganic finely divided solid which is produced by a sintering method and has specific surface area.
CONSTITUTION: A latent image on an insulator or a photosensitive body 1 is developed by using a developer 4 containing an inorganic finely divided solid which is produced by sintering and has 0.2-30m²/g BET specific area by a nitrogen adsorbing means, the developed image is transferred to a transfer member, and the remaining developer on the photosensitive body 1 is removed. as the photosensitive body 1, material which contains, for example, an organic polymer, or an a-Si photosensitive body, etc. is used. Further, a cleaning blade is used to remove the remaining developer after transfer. The sintered inorganic particulates are rounded by removing paper powder, ozone additives, residual toner, etc., by sintering and damage neither the photosensitive body nor blade. Further, ultrafine powder silica, etc., are used in combination to reduce the frictional resistance between the photosensitive body and cleaning member and prevent the sticking of paper powder, thereby obtaining excellent picture quality.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-136752

⑤ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08
13/08

識別記号 庁内整理番号
7265-2H
7265-2H

④ 公開 昭和60年(1985)7月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 現像剤及び同現像剤を用いる画像形成方法

⑭ 特 願 昭58-249087

⑮ 出 願 昭58(1983)12月26日

⑯ 発 明 者	村 川	和 則	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 発 明 者	三 橋	康 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 発 明 者	内 山	正 喜	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 発 明 者	岡 戸	謙 次	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑰ 代 理 人	弁理士 谷山 輝雄			外3名

明 細 書

1. 発明の名称

現像剤及び同現像剤を用いる画像形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 焼結法によつて生成された窒素吸着による BET 比表面積が $0.2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機微粉体を含有することを特徴とする現像剤。
2. 絶縁体もしくは感光体上の潜像を焼結法によつて生成された窒素吸着法による BET 比表面積が $0.2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機微粉体を含有する現像剤を用いて現像し、生成する像を転写部材に転写し、次いで前記絶縁体もしくは感光体上の残余の現像剤を除去する工程から成ることを特徴とする画像形成方法。
3. 前記絶縁体もしくは感光体が有機重合体を含有することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の画像形成方法。
4. 前記感光体が無定形シリコン感光体であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記

載の画像形成方法。

5. 前記残余の現像剤を除去する工程がブレードクリーニング方法によることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、磁気記録等を用いる新規な現像剤に関する。

電子写真法においては、硫化カドミウム、ポリビニルカルバソール、セレン、酸化亜鉛等の光導電体の性質を利用して、まず静電潜像を形成する。例えば光導電体層上に一様に電荷を付与し、画像露光を施して静電潜像を形成し、ついで前記静電潜像の電荷とは逆極性に荷電したトナー粉末で現像し、さらに必要に応じて転写シートに転写して定着する。

このうち、転写工程を有する装置の場合には、転写シートに転写されなかつた感光体上の残余のトナーを除去し、感光体を繰り返し使用するのが通常である。

感光体上の残余のトナーを除去する方法とし

ては、ブレードクリーニング方式フアーブラシクリーニング方式、磁気ブラシクリーニング方式など感光体にクリーニング部材を接触させて行うのが一般的である。この場合、クリーニング部材は適当な圧力で感光体に圧接しているの、繰り返し使用している間に感光体に傷がついたり、トナーが固着する現象が発生する。このトナーが感光体に固着する現象を回避するために、特開昭 48-47345 においてトナー中に摩擦減少物質と研磨物質の双方を添加することが提案されている。この方法は、確かにトナー固着現象を回避するには有効であるが、次の欠点を持つている。すなわち、トナー固着現象を回避しうる程度に摩擦減少物質を添加すると、繰り返しの使用によつて感光体表面に生成もしくは付着する紙粉、オゾン付加物などの低電気抵抗物質の除去が行われにくくなり、特に高温高湿の環境下において感光体上の潜像が低電気抵抗物によつて著しく損なわれるという欠点がある。

また摩擦減少物質と研磨物質それぞれの添加

量が微妙であり、安定した感光体への付着物を除去するのに十分な量の研磨物質を添加すると、感光体を傷つけたり、クリーニングブレードを傷つけてクリーニング不良を引き起こすという現象が生じる。

それゆゑ本発明の目的は上記の如き欠点を克服した現像剤を提供することにある。

すなわち本発明は、窒素吸着による BET 比表面積が $0.2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ (好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $1.0 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$) の焼結法により生成された無機微粉体を含有する現像剤及び同現像剤を用いた画像形成方法を提供するものである。

本発明において焼結とは、粉体を融点以下の温度で加熱して表面近傍のみを熔融せしめ粒子間において内部と同じ強度の結合を持たせることである。焼結法によつて生成した粉体の形状は、角がなく、丸みを帯びているという形態的特徴がある。

本発明で使用する上記焼結法により生成され

た無機微粉体とは紙粉、オゾン付加物等の低電気抵抗物及びトナーを削りとりる働きを持つもので、その為、感光体表面よりも硬い必要があるが、特にモース硬度におけるタルクよりも硬いことが好ましい。さらに、角の鋭い形状を有していると感光体やクリーニングブレードを傷つけるため角に丸みを帯びている形状の方が好ましい。

さらに本発明はコロイダルシリカ等の超微粉体(比表面積が $40 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$)と併用すると超微粉体が感光体表面に微細な凹凸を生ぜしめ感光体表面とクリーニング部材との摩擦抵抗を軽減するのに有効に作用し紙粉等の付着を防止するためにより多大な効果が期待される。

本発明において焼結法により生成された無機微粉体の比表面積を $0.2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ としたのは、その範囲をはずすと上記の効果がなくなるためである。

焼結法で生成された無機微粉体は、好ましくは難水溶性であるが例えば酸化鉄、酸化クロム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、

チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛などがあり、これらを単独もしくは混合して用いる。

上記無機微粉体はトナー粒子表面に付着して存在すれば良いが、トナー粒子と混合されて用いるのが好ましい。添加量はトナー全量に対して $0.1 \sim 30$ 重量パーセント(さらに好ましくは $0.2 \sim 10$ 重量パーセント)が好適である。

さらに上記無機微粉体は周知のカツラリング剤等で表面を有機処理していても良い。

本発明において、窒素吸着による BET 比表面積の測定は市販の装置(マイクロメリテック社製 2200 型)を用いて適正な条件下で行つたものである。ただし比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える場合にはサンプル量を減らして行つた。

本発明に使用する結着物質としては、ポリスチレン、ポリ-P-クロルスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-P-クロルスチレン共重合体、スチレンビニルトルエン共重合体、等のス

チレン及びその置換体の単独重合体及びそれらの共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリルエステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；その他スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインテン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、等のスチレンと他のビニル系モノマーとのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニ

ルブチラール、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン、等が単独または混合して使用できる。特に圧力定着方式に供せられるトナー用の結着樹脂として低分子ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が単独または混合して使用できる。

本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては例えばコロイダルシリカの如き流動性付与剤、テフロン、ステアリン酸亜鉛ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、さらに導電性付与剤として酸化スズ等がある。

本発明の現像剤に使用される着色材としては公知の染料例えはカーボンブラック、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー、ビー

コックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。

また、本発明の現像剤を磁性トナーとして用いるために、磁性粉を含有せしめても良い。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、 γ -酸化鉄フェライトなどの合金や化合物がある。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して15～70重量％である。

トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉などのキャリアー粒子と混合され、電気的潜像の現像剤として用いられる。

本発明のトナーはいずれの感光体または絶縁体上の潜像の現像に用いられるが、例えば、表面に有機重合体膜を有するもの、有機光導電体(OPC)、無定形Se、無定形Si、酸化亜鉛等の感

光体があるが、特に表面に有機重合体を有する膜を持つもの及び無定形シリコン感光体が好ましい。

本発明のトナーは種々の現像方法に適用される。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3909258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42121号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、ファークラシ現像方法、パウダークラウド法、タッチダウン現像法、インプレッション現像法などがある。

また本発明のトナーによる現像画像を必要に応じて転写部材に転写するには、コロナ転写、バイアスロール転写、熱転写、磁気転写等の周知の方法が適用できる。

さらに感光体もしくは絶縁体上の残余のトナーを除去する方法としては、ブレードクリーニング方法、ファークラシクリーニング方法、磁気

ブラシクリーニング方法等周知の方法が適用できる。

さらに本発明のトナーを転写部材に定着するには、オーブン定着、熱ロール定着、圧力定着、フラッシュ定着、マイクロ波定着等の周知の方法が適用できる。

本発明トナーの製造にあつては、熱ロール、ニーダー、エクストルuder等の熱混練機によつて構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によつて得る方法、あるいは結着樹脂溶液中に磁性粉等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合法トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何等限定するものではない。なお、以下の配合における部数はすべて重量部である。

[実施例 1]

スチレン-ブタジエン共重合体(重量比84:16)	90重量部
スチレン-ジメチルアミノエチル共重合体(重量比90:10)	10重量部
低分子量ポリエチレン	5重量部
マグネタイト	60重量部

上記混合物を160℃に加熱したロールミルで30分混練し、冷却後ハンマーミルにて粗粉碎し、さらにジェット粉碎機にて微粉碎する。次いで風力分級機にて分級し、5～20μmの着色微粉体を得る。この着色微粉体100部に比表面積が24 m²/gの酸化クロム微粉体1.5部、比表面積が90 m²/gの湿式法で合成されたコロイダルシリカ0.5部を混合しトナーとした。

一方OPC感光体上に静電潜像を形成し、図面に示すような現像装置に上記トナーを適用して現像した。現像剤担持体は外径50mmのステンレス製円筒スリーブ2とした。スリーブ2の表面線束密度700ガウス、穂切りブレード5とスリーブ2の表面間距離0.25mmである。このスリーブ回転マグネット3固定(スリーブ周速はドラム

のそれと同じで回転方向は逆)型現像器を前記感光ドラム1表面-スリーブ2表面間距離0.25mmに設定し、スリーブ2に1600 Hz、1400 Vの交流及び-150～-300 V直流バイアスを印加した。

この現像器に前記トナー4を適用して、前記潜像を現像し次いで転写紙の背面より-7 KVの直流コロナを照射しつつ粉像を転写し、複写画像を得た。定着は市販の普通紙複写機(商品名、NP-200J, キヤノン製)の定着器を用いて行つた。

また感光体上の残余のトナーはブレードクリーニング方式を用いて除去した。

上述のように本発明のトナーを用いて画像形成を行つたところカウリのない鮮明な画像が得られた。3000枚のランニングテストを常温常湿(20℃、60%)、低温低湿(15℃、10%)、高温高湿(30℃、90%)の各環境下において行つた結果、いずれの環境においても良好な画像が得られ、画像の乱れ、感光体表面へのトナー固着によるカウリ等は生じなかつた。

実施例1の比表面積が90 m²/gの湿式法で合成

されたケイ酸微粉体の代わりに、アミン変性シリコンオイルで処理された乾式法で合成されたコロイダルシリカで比表面積が100 m²/g、170 m²/g、210 m²/gのものを用いることを除いては実施例1とほぼ同様に行つたところ、良好な画像が得られ、画像の乱れ、感光体表面へのトナー固着によるカウリ等は生じなかつた。

実施例 2～5

実施例1で用いた酸化クロムの代わりに、比表面積が1.9 m²/gのチタン酸カルシウムを2重量部、6.7 m²/gの酸化ジルコニウム1.5重量部、2.0 m²/gのチタン酸ストロンチウム1重量部、9.6 m²/gの酸化セリウム(純度70%)0.8重量部を夫々を用いることを除いては実施例1とほぼ同様にして夫々実施した結果ほぼ実施例と同様の好結果が得られた。

実施例 6

スチレン-ブチルアクリレート共重合体(重量比70:30)	100重量部
マグネタイト	60重量部

合金染料(ザボンファーストブラックB, BASF製) 2重量部
低分子量ポリプロピレン 3重量部
を用いて、実施例1と同様に、5~20 μ
の着色微粉体を得た。

この着色微粉体100重量部に比表面積が24
m²/gの酸化クロム微粉体1重量部、疎水性コロ
イダルシリカ0.4重量部を混合しトナーとした。
このトナーを市販の複写材(NP-200J、キヤノン製)
に適用し、1万枚のランニングテストを行つた
結果ランニングテスト終了後においても鮮明な
画像が得られた。

またその他のテスト結果も実施例1と同様の
好結果が得られた。

比較例1

酸化クロムを用いないことを除いては実施例
1と同様に行つたところ、初期は鮮明な画像が
得られたが、ランニングテスト後においては低
温低湿で著しいトナー固着、高温高湿で著しい
画像の乱れが発生した。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明現像剤を適用できる現像工程
の一実施形態を示す断面図。

- 1…感光ドラム 2…スリープ
3…マグネット 4…トナー
5…秘切りラレード

代理人 谷 山 輝



本 多 小



岸 田 正



新 部 興

